

(54) PRODUCTION OF FLUORINE RUBBER-VULCANIZING COMPOSITION

- (11) 56-147840 (A) (43) 17.11.1981 (19) JP
 (21) Appl. No. 55-50890 (22) 16.4.1980
 (71) DAIKIN KOGYO K.K. (72) YASUYOSHI FURUKAWA(2)
 (51) Int. Cl.³. C08L27/12

PURPOSE: An aqueous dispersion of fluorine rubber is combined with a salt of polyhydroxy compound as a vulcanizer and they are incorporated with an acid to cause coagulation and separation, thus producing a composition containing uniformly dispersed vulcanizer and showing remarkably improved kneading operability.

CONSTITUTION: As a vulcanizing agent, a salt of polyhydroxy compound, preferably an alkali metal salt, is added to an aqueous dispersion of fluorine rubber, preferably of about 5~50wt% concentration, and further a quaternary compound of nitrogen or phosphorus is added as a crosslinking accelerator. Then, an acid is added to convert the salt of polyhydroxy compound into the free form and coagulate and separate the composition composed of fluorine rubber and vulcanizer. When needed, a coagulant is added.

(54) THERMOPLASTIC RESIN COMPOSITION

- (11) 56-147841 (A) (43) 17.11.1981 (19) JP
 (21) Appl. No. 55-49860 (22) 16.4.1980
 (71) DENKI KAGAKU KOGYO K.K. (72) TETSUO MAEDA(3)
 (51) Int. Cl.³. C08L51/04, C08L31/02, C08L55/02

PURPOSE: A latex of specific fatty acid vinyl ester polymer is added to a rubber-modified thermoplastic resin to precipitate the solid part of the resin, thus improving the shock resistance and environmental stress-crack resistance with no adverse effect on characteristics of the resin.

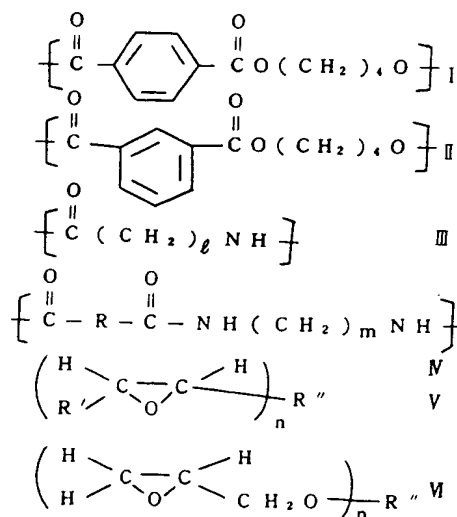
CONSTITUTION: (A) A graft copolymer latex that is made by grafting an aromatic vinyl monomer and aryl monomer onto a diene rubberlike polymer latex is mixed with (B) another latex that is made by the emulsion polymerization of an olefinic monomer and a fatty acid vinyl ester or a mixture thereof with a vinyl monomer copolymerizable with them with a glass transition point of 10~-40°C and a volume average particle size of larger than 0.5μ to coagulate the resin solid part. The amount of the solid resin part in component B(EVA) is more than 1wt% based on the total resin solid component and the amount of the diene rubber polymer solid component (BR) is more than 11wt% and satisfies the equation: EVA < -3BR + 85.

(54) RESIN COMPOSITION

- (11) 56-147842 (A) (43) 17.11.1981 (19) JP
 (21) Appl. No. 55-50341 (22) 18.4.1980
 (71) TORAY K.K. (72) CHIAKI TANAKA(1)
 (51) Int. Cl.³. C08L63/00, C08L77/12

PURPOSE: A polyesteramide resin composition that is made by adding a specific epoxy compound to a polyesteramide, thus being suitably used in steam hoses or the like, because of its high chemical, hydrolysis and wearing resistances, high adhesion and good high-temperature properties.

CONSTITUTION: To 100pts.wt. of polyesteramide copolymer that is composed of 20~85wt% of butylene terephthalate units and/or butylene isophthalate units of formula I and/or II and of 80~15wt% of amide units of formula III (1 is 10, 11) and/or IV [R is (CH₂)_n, aromatic monocyclic ring; m is 6~12; n is 6~10] such as 12-aminododecanoic acid and a dicarboxylic acid, are added 5~100, preferably 1~75pts. of polyepoxide with 2 or more functional groups of formula V and/or VI (n is 2~10; R' is H, lower alkyl; R'' is polyvalent group) and they are melt blended.



⑬ 日本国特許庁 (JP) ⑭ 特許出願公開
⑯ 公開特許公報 (A) 昭56—147840

⑮ Int. Cl.³
C 08 L 27/12

識別記号

庁内整理番号
7102—4 J

⑰ 公開 昭和56年(1981)11月17日

発明の数 1
審査請求 未請求

(全 5 頁)

⑱ フッ素ゴム加硫用組成物の製法

⑲ 特 願 昭55—50890
⑳ 出 願 昭55(1980)4月16日
㉑ 発 明 者 古川泰義
寝屋川市池田南町9の19
㉒ 発 明 者 植田豊

豊中市上野西3丁目20—25
㉓ 発 明 者 浜名好信
八幡市川口西扇15—7
㉔ 出 願 人 ダイキン工業株式会社
大阪市北区梅田1丁目12番39号
新阪急ビル
㉕ 代 理 人 弁理士 青山葆 外2名

明 細 書

1. 発明の名称

フッ素ゴム加硫用組成物の製法

2. 特許請求の範囲

1. フッ素ゴムをその水性分散液から凝析し、単離するに際し、まず凝析に当り、フッ素ゴムの水性分散液中に加硫成分であるポリヒドロキシ化合物の塩、またはポリヒドロキシ化合物の塩／窒素もしくは燐を含む第四級化合物混合物を添加し、次いで酸を加えてフッ素ゴムおよび前記加硫成分から成る組成物を凝析、単離することを特徴とするフッ素ゴム加硫用組成物の製法。

2. 加硫成分の添加量が、フッ素ゴム100重量部に対して200重量部またはそれ以下、好ましくは100重量部またはそれ以下である特許請求の範囲第1項記載の製法。

3. 発明の詳細な説明

本発明は、フッ素ゴム加硫用組成物の製法に関し、更に詳しくはフッ素ゴム中に加硫成分が均一に分散され、混練り時の作業性が顕著に改善され

るフッ素ゴム加硫用組成物の製法に関する。

フッ素ゴム、たとえばビニリデンフルオライドと少なくとも1種の他のフルオロオレフィンとの弾性共重合体は、耐熱性、耐油性、耐溶剤性、耐薬品性などに卓越した性質を示すことから、各種の産業分野において工業材料として広く利用されている。

従来、このフッ素ゴムは、一般に乳化重合により得られたフッ素ゴム重合体の水性分散液から重合体粒子を凝析、単離することにより取得されている。

本発明者は、フッ素ゴムの凝析について検討するうち、凝析剤を用いて通常の凝析を行うに当り、加硫成分としてのポリヒドロキシ化合物の塩やポリヒドロキシ化合物の塩／窒素または燐を含む第四級化合物混合物をフッ素ゴム水性分散液に添加し、次いで酸を加えてポリヒドロキシ化合物の塩を遊離型に変換してフッ素ゴムおよび前記加硫成分から成る組成物を凝析、単離すると、前記加硫成分がほとんど完全に（水中に損失されることな

く)しかも均一にフッ素ゴム重合体に混合された加硫用組成物が得られる事実を見出し、本発明を完成するに至つた。

すなわち、本発明の要旨は、フッ素ゴムをその水性分散液から凝析し、単離するに際し、まず凝析に当り、フッ素ゴムの水性分散液中に加硫成分であるポリヒドロキシ化合物の塩、またはポリヒドロキシ化合物の塩/窒素もしくは磷を含む第四級化合物混合物を添加し、次いで酸を加えてフッ素ゴムおよび前記加硫成分から成る組成物を凝析、単離することを特徴とするフッ素ゴム加硫用組成物の製法に存する。

しかして、本発明の製法で得られる組成物は、前述の様に加硫成分が均一にフッ素ゴム重合体中に分散されており、またフッ素ゴム重合体の粒子径も小さく、従つて本発明の製法で得られる組成物によれば、加工時における作業性、特にロール混練時のロール分散性が良好で、生産性が向上するものである。もちろん、本発明の組成物を用いて加硫して得られた加硫ゴムは、物性上において

なんら損われるものではない。

本発明におけるフッ素ゴムは、ビニリデンフルオリドと少くとも1種の他の含フッ素単量体との弾性状共重合体である。好適な含フッ素単量体としては、たとえばテトラフルオロエチレン、トリフルオロクロロエチレン、トリフルオロエチレン、ヘキサフルオロプロピレン、ペンタフルオロプロピレン、パーフルオロ(メチルビニルエーテル)、パーフルオロ(エチルビニルエーテル)、パーフルオロ(プロピルビニルエーテル)などが挙げられる。

また、これら共重合体の各成分に加えて、さらにエチレン性不飽和単量体(たとえばエチレン、プロピレン)などを共重合させたものも用いられる。

原料として用いる前記フッ素ゴムの水性分散液は、通常前述の単量体を水性媒体中で重合開始剤の存在下に乳化重合を行うことにより得られ、一般に約5~50重量%の濃度のものが好ましい。フッ素ゴムは、主として粒子径0.01~0.5μの

一次粒子として分散されている。

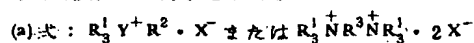
フッ素ゴムの水性分散液に添加される前記加硫成分の添加量は、通常フッ素ゴム100部(以下重量部を表す)に対して200部またはそれ以下、特に100部またはそれ以下が好ましい結果を与える。

加硫成分としてのポリヒドロキシ化合物は、加硫の際の架橋剤として使用するもので、2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン(ビスフェノール-A)、2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)パーフルオロプロパン(ビスフェノールAF)、レゾルシン、1,8,5-トリヒドロキシベンゼン、1,7-ジヒドロキシナフタレン、2,7-ジヒドロキシナフタレン、1,6-ジヒドロキシナフタレン、4,4-ジヒドロキシジフェニル、4,4-ジヒドロキシスチルベン、2,6-ジヒドロキシアンスラセン、ハイドロキノン、カテコール、2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)ブタン(ビスフェノール-B)、4,4-ビス(4-ヒドロキシフェニル)吉草酸、2,2-ビス(4-ヒドロキ

シフェニル)テトラフルオロジクロロプロパン、4,4-ジヒドロキシジフェニルスルホン、4,4'-ジヒドロキシジフェニルケトン、トリ(4-ヒドロキシフェニル)メタン、3,3',5,5'-テトラクロロビスフェノール-A、3,3',5,5'-テトラブロモビスフェノール-A、 $\text{CF}_2(\text{CF}_2\text{CH}_2\text{OH})_2$ 、 $\text{CF}_2(\text{CFHCF}_2\text{CH}_2\text{OH})_2$ 、 $(\text{CF}_2)_3(\text{CF}_2\text{CH}_2\text{OH})_2$ 、 $(\text{CF}_2)_3(\text{CFHCF}_2\text{CH}_2\text{OH})_2$ 、 $(\text{CF}_2)_5(\text{CF}_2\text{CH}_2\text{OH})_2$ 、 $(\text{CF}_2)_5(\text{CFHCF}_2\text{CH}_2\text{OH})_2$ などが例示される。

これらのポリヒドロキシ化合物は、塩型、たとえばアルカリ金属塩、アルカリ土類金属塩、アンモニウム塩、好ましくはアルカリ金属塩として用いられ、後に加えられる酸により遊離型に変換される。

また、窒素または磷を含む第四級化合物は、加硫の際の架橋促進剤として使用するもので、以下に示す化合物が例示される。

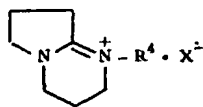


[式中、 R^1 は炭素数1~20のアルキル基を表

わし、うち1つの基はシクロアルキル基であつてよい。 R^2 は炭素数1~20のアルキル基または炭素数7~20のアラルキル基、 R^3 は炭素数1~21のアルキレン基または炭素数8~12のフェニレンジアルキレン基、Xはハライド、ヒドロキシレート、アルコキシレート、カルボキシレート、フェノキサイド、スルホネート、サルフェート、サルファイト、カーボネートなどのアニオン、Yは窒素または磷原子を表わす。]

で示される化合物；

(b)式：



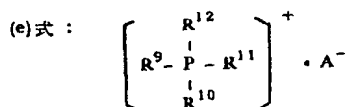
[式中、 R^4 は炭素数1~24のアルキル基または炭素数7~20のアラルキル基を表わす。Xは前記と同意義。]

で示される化合物；

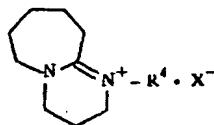
(c)式：

4の低級アルキル基を表わす。 R^3 およびXは前記と同意義。]

で示される化合物；



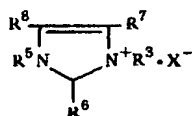
[式中、 R^9 は炭素数1~20のアルキル基、アリール基、アラルキル基、アルケニル基またはこれらの塩素、フッ素、臭素、シアノ基、-ORもしくは-COOR置換同族体(ただし、Rは炭素数1~20のアルキル基、アリール基、アラルキル基またはアルケニル基である)、 R^{10} 、 R^{11} および R^{12} はアリール基または置換基を有するアリール基、Aはハライド、サルフェート、サルファイト、カーボネート、ペンタクロロチオフェノレート、テトラフルオロボレート、ヘキサフルオロシリケート、ヘキサフルオロホスフェート、ジメチルホスフェート、置換カルボキシレート(置換基は炭素数1~20のアルキル基、アリール基、アラルキル基もしくはアルケニル基でありうる)ま



[式中、 R^{11} およびXは前記と同意義。]

で示される化合物；

(d)式：



[式中、 R^5 は炭素数1~20のアルキル基、シクロアルキル基、または炭素数7~20のアラルキル基、 R^6 は水素原子、炭素数1~12のアルキル基、シクロアルキル基、炭素数6~12のアリール基、炭素数7~15のアラルキル基、炭素数1~12のエーテル基、ヒドロキシル基、カルボニル基、アルコキシカルボニル基、アシル基または少くとも電素および/またはイオウを含むヘテロ環基、 R^7 および R^8 は水素原子または炭素数1~

たはジカルボキシレートなどのアニオンを表わす。]

で示される化合物。

これら第四級化合物の主な代表例は、特開昭48-55280号、特公昭52-8862号、特公昭52-8868号および特公昭51-11655号の各公報明細書に詳述されている。

酸としては、無機酸または有機酸が用いられ、前者の例としては塩酸、硫酸、硝酸およびリン酸などが、また後者の例としてはギ酸、酢酸およびシュウ酸などのカルボン酸が挙げられる。

凝析剤はとくに必須のものではないが、通常は無機または有機の化合物を用いることができる。前者の例としては塩化マグネシウム、塩化アンモニウム、カリミョウバンなどが、後者の例としてはポリアルキルアミンまたはその塩類などが好ましい。

加硫成分(ただし、ポリヒドロキシ化合物は塩型にしたもの)はそのままあるいは水溶液として添加され、添加時期は一般に凝析操作前が望まし

い。次いで、酸が加えられ、さらには必要に応じ凝析剤が加えられる。

加硫成分を水溶液として添加する場合、その濃度は、特に制限されないが、操作の容易さから通常50重量%以下が用いられる。

凝析された組成物は、通常の操作、たとえば遠心分離機などで水分を分離し、水洗を行つて単離され、乾燥される。

この様にして水性分散液から凝析、単離されたフッ素ゴム加硫用組成物は、適宜フッ素ゴムや、必要に応じその他の加硫成分、通常の添加剤を配合して加硫可能なフッ素ゴム組成物とした後、常套の操作により加硫に供される。

この際、本発明の製法により得られる組成物を用いれば、前述のごとく、加硫成分がフッ素ゴム中に均一に分散されており、フッ素ゴム粒子径も小さいので、ロール混練時の作業性が良好であり、商業的に極めて有利である。さらに、本発明の製法で得られた組成物を加硫して得た加硫ゴムは、物性においても何ら損われていない。

ゴム組成物を調製した。この際、ロール混練での作業性は良好であつた。

また、この配合組成のフッ素ゴムを加硫して得られた加硫ゴムの物性を測定し、その結果を同じく第1表に示す。

実施例2

ビニリデンフルオライド／ヘキサフルオロプロピレン共重合体フッ素ゴムの27重量%水性分散液400mlに、加硫成分としてビスフェノールA Fのナトリウム塩110gを攪拌しながら加え、次いで実施例1と同様に10%塩酸水溶液を添加してフッ素ゴムを凝析した。単離した組成物を実施例1と同様にして水洗し、70℃で16時間乾燥した。

得られた組成物のフッ素ゴムは、均一な小粒子径のもので、第1表に示す加硫可能な配合組成の調製において、ロール混練りの取扱いが容易であつた。

また、実施例1と同様、添加した加硫成分は失われることなく、ほぼ全量がフッ素ゴム中に均一

次に実施例を示して本発明をより具体的に説明する。

実施例1

ビニリデンフルオライド／ヘキサフルオロプロピレン共重合体(フッ素ゴム)の27重量%水性分散液400mlに、加硫成分としてビスフェノールA Fのナトリウム塩2.2gおよび8-ベンジル-1,8-ジアザビシクロ[5.4.0]ウンデセニウムクロリド(以下、DBU-Bと略称する。)0.85gを攪拌しながら加え、次いで10重量%塩酸水溶液25mlを添加して凝析を行つた。水を汙過して単離した組成物を十分に8回洗浄した後、70℃で18時間乾燥を行い、乾燥したフッ素ゴム組成物約101gを得た。

なお、フッ素ゴム組成物を単離した後の母液およびフッ素ゴム組成物の洗浄に用いた水からは前記添加した加硫成分は検出されなかつた。

このフッ素ゴム組成物に、第1表に示す配合組成となるように他の添加剤を順次適量加えながら、ゴムロールにて混練りを行い、加硫可能なフッ素

に分散されて回収された。

この組成物4部にDBU-B 0.85部を加え、さらに第1表の配合成分を所定の割合になるように順次加えながら実施例1と同様にして加硫可能なフッ素ゴム組成物を調製した。

この配合組成のフッ素ゴムを加硫した加硫ゴムの物性を測定し、その結果を第1表に示す。

なお、加硫ゴム物性の測定は、実施例1および2ともJISK6801に記載の方法に準じて行つた。

手続補正書 (自 発)

昭和56年 5月25日

特許庁長官 殿



		実施例 1	実施例 2
配合	フツ素ゴム	100 ²⁾	100
	MTカーボンブラック	20	20
	酸化マグネシウム	8	8
	水酸化カルシウム	6	6
加硫成分の分散性およびロール加工性		良好	同左
加硫	プレス加硫	170°C×10分	同左
	オープン加硫	280°C×24時間	同左
常態物性	100%引張応力(kg/cm ²)	49	52
	引張強さ(kg/cm ²)	150	158
	伸び(%)	220	220
	かたさ	75	74
圧縮永久ひずみ(%) (25%圧縮)	室温×24hr	5.6	5.1
	200°C×24hr	11.8	11.8
1) 老化後の物性	100%引張応力(kg/cm ²)	88	41
	引張強さ(kg/cm ²)	120	128
	伸び(%)	240	280
	かたさ	80	80

注 1) 275°C×7.4時間

2) 実施例1で調製されたフツ素ゴム組成物の重量

7. 補正の内容

明細書中、次の箇所を補正します。

(1) 特許請求の範囲

別紙のとおり

(2) 発明の詳細な説明の欄

2頁10行、19行、3頁5行、11行、11頁7行、9行、12頁12行、15行、13頁12行：

「単離」とあるを「分離」と訂正。

以 上

(別 紙)

特許請求の範囲

1. フツ素ゴムをその水性分散液から凝析し、分離するに際し、まず凝析に当り、フツ素ゴムの水性分散液中に加硫成分であるポリヒドロキシ化合物の塩、またはポリヒドロキシ化合物の塩/窒素もしくは燐を含む第四級化合物混合物を添加し、次いで酸を加えてフツ素ゴムおよび前記加硫成分から成る組成物を凝析、分離することを特徴とするフツ素ゴム加硫用組成物の製法。

2. 加硫成分の添加量が、フツ素ゴム100重量部に対して200重量部またはそれ以下、好ましくは100重量部またはそれ以下である特許請求の範囲第1項記載の製法。